

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re the Application of

Kazuhiko YANAGIDA et al.

Application No.: 10/606,776

Filed: June 27, 2003



ocket No.: 116341

For: ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, IMAGE FORMING METHOD,  
AND IMAGE FORMING APPARATUS

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-342894 filed November 26, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini  
Registration No. 30,411

JAO:TJP/mxf

Date: December 8, 2003

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

**DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION**

Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月26日

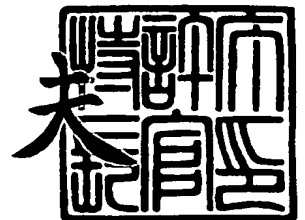
出願番号  
Application Number: 特願2002-342894  
[ST. 10/C]: [JP2002-342894]

出願人  
Applicant(s): 富士ゼロックス株式会社

2003年10月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-01460

【提出日】 平成14年11月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

    【氏名】 柳田 和彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県海老名市本郷 2 2 7 4 番地 富士ゼロックス株式会社海老名事業所内

    【氏名】 古谷 信正

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県海老名市本郷 2 2 7 4 番地 富士ゼロックス株式会社海老名事業所内

    【氏名】 行武 孝

【特許出願人】

    【識別番号】 000005496

    【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100075258

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 吉田 研二

    【電話番号】 0422-21-2340

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096976

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 純

【電話番号】 0422-21-2340

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001753

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真現像剤および画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナーとキャリアとからなる電子写真現像剤において、  
前記トナーの形状係数が 1.40 以下で、且つトナーの体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  が 1.3 以下のトナーと、

芯材上に、導電粉を含有させた被覆樹脂層を有するキャリアであって、該芯材が磁気ブラシの状態で  $10^4 V/cm$  の電界下における動的電気抵抗が  $1 \Omega \cdot cm$  以下であり、導電粉の電気抵抗が  $10^1 \Omega \cdot cm$  以上  $10^6 \Omega \cdot cm$  以下で、前記キャリアの電気抵抗が  $10$  乃至  $1 \times 10^8 \Omega \cdot cm$  の範囲にある電子写真用キャリアとからなることを特徴とする電子写真現像剤。

【数 1】

$$\text{形状係数} = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

(式中、 $ML$  はトナーの絶対最大長であり、 $A$  はトナーの投影面積である)

$$GSD_v = (D_{84} / D_{16})^{1/2}$$

(式中、小粒子径から累積分布を描き、体積累積 16 % となる粒径を体積  $D_{16}$ 、体積累積 84 % となる粒径を体積  $D_{84}$  とする)

【請求項 2】 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電静電潜像を現像剤によって現像する現像工程と、現像により形成されたトナー画像を転写体に転写する転写工程と、前記転写体上のトナー画像を定着させる定着工程と、を有する画像形成方法であって、

前記現像剤が請求項 1 に記載の電子写真現像剤であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の画像形成方法において、

前記潜像形成工程は、前記静電潜像担持体上にレーザービームによりドット集中型のスクリーンを用いて静電潜像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 請求項 2 に記載の画像形成方法において、

前記潜像形成工程は、前記静電潜像担持体表面に、露光手段によって画像信号に応じて画像露光を施して静電潜像を形成する際に、前記露光手段に出力する画

像信号に対して処理を施すように構成された画像形成方法であって、入力される画像信号と、ドット集中型のスクリーンの複数画素からなるスクリーンセル内の各画素を記録するか否かを定める閾値を予め記憶した閾値マトリックスとを比較することにより、出力画像信号を生成して、画像信号－出力濃度特性の一部に非線形な領域がある画像形成装置へ処理された画像信号を出力する際に、前記画像形成装置の画像信号－出力濃度特性の傾きが大きい閾値間に、画素が孤立した場合に前記画像形成装置で当該画素が記録されない非記録孤立画素を配置した閾値マトリックスを用いて、出力画像信号を生成することを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電荷像を現像する際に用いる静電潜像現像剤およびこの静電潜像現像剤を用いた画像形成方法に関する。

##### 【0 0 0 2】

#### 【従来の技術】

電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は現在様々な分野で利用されている。電子写真法では、帯電、露光工程で感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いる現像剤には、トナーとキャリアとからなる2成分現像剤と、磁性トナーなどのように単独で用いる1成分現像剤とがあるが、2成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分離がなされているため制御性が良い、カラー画像には磁性粉を含まないので発色が良いなどの理由で現在広く用いられている。

##### 【0 0 0 3】

トナーは通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、及びワックス等の離型剤とともに熔融混練し、冷却した後、微粉碎し、さらに分級する混練粉碎法で製造される。このトナーは、流動性やクリーニング性を改善するために、必要に応じて

無機微粒子や有機微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。

#### 【0 0 0 4】

近年、高度な情報化社会の発展において、さまざまな手法で構築された情報ドキュメントを、より高い画質画像で提供することの要請が高まっており、種々の画像形成法において高画質化の研究が進められている。電子写真法を用いる画像形成法においても、この要求は例外では無く、特に電子写真法において、カラー画像形成における、より高精細な画像を実現するために、スキャナーで読みとった画像のデータ処理技術や、潜像形成における、レーザー書き込みによるデジタル化技術の改善が推し進められている。また一方、現像剤においても、トナーの小径化とシャープな粒度分布、およびトナー粒子の球形化技術開発が進められている。例えば粒度分布が広いトナーを用いて画像形成を行うと、その粒度分布における微粉側のトナーにより、現像ロール、帯電ロール、帯電ブレード、感光体、キャリア等の汚染およびトナー飛散の問題が著しくなり、高画質と高信頼性とを同時に実現することが困難になる。また、このような粒度分布の広いトナーは、クリーニング機能やトナーリサイクル機能等を有するシステムにおいても信頼性に劣るという問題がある。また、トナー粒子の球状化において、その形状が転写工程におけるトナー粒子の精密転写性に影響し、最終画像を得るまでのトナーが、その担持体との接触面積を最小に保持することができる球状であるほどその精密転写性が高く、これによる細線再現性など最終画質特性の向上が期待できる。このように、高画質と高信頼性とを同時に実現するためには、トナーの粒子径を小径化し、その粒度分布をシャープ化して粒径均一化、更に球状化により、表面状態の均一化することが必要になる。

#### 【0 0 0 5】

しかしながら、この球状のトナーは、粉碎法による不定形のトナーに比べて、球状で均一な表面構造を持つため、キャリアとの付着力の分布が狭く、また、粒度分布が狭いために現像電界によって個々のトナーが受ける力の分布が狭くなる特徴を有する。この二つの特徴が相まって、球状トナーは粉碎法による不定形トナーに比べて、図 1 に示す現像電界と現像量の関係において、現像電界に対して現像量がよりシャープに立ち上がる傾向を有する。ところで、現在主に用いられ

ているデジタルカラー複写機では、レーザービーム書き込みにより、画像潜像が作られるが、ソリッド部は全面に露光されて、広い面積に一樣な電位パターンが作られる。一方画像濃度の薄い中間調の領域では、レーザービームの露光を制御してドット状やライン状に書き込み、1 mm以下の微少な面積の画素を作りその密度（インプットカバレッジと呼ぶ）を制御して中間調を再現することが行われている。各画素は同じ露光量で露光されるが、インプットカバレッジにより感光体上の電位分布や、現像電界のプロファイルは変化し、インプットカバレッジが低いハイライト部になると、現像電界が小さくなる特徴を有する。ソリッド部や高いインプットカバレッジ領域のような現像が現像電界に対して飽和した領域で行われる場合には、問題は生じないが、中間調のインプットカバレッジの低いドットでは、現像電界が、ソリッドの部分より小さくなり、電界と現像カーブの飽和域から下に外れる場合が生ずる。トナーが感じる電界は、インプットカバレッジに依存し、インプットカバレッジが小さくなるほど低くなるので、現像電界に対して濃度がよりシャープに応答する球状且つ狭分布のトナーの場合、広い分布を持つ不定形の粉碎トナーよりも、低いインプットカバレッジに対しては、現像が行われず、再現されないということが起きやすくなる。その為、球状トナーを用いて、ソリッド部と低インプットカバレッジの領域をバランスよく現像することが困難になり、極端な場合には、あるインプットカバレッジ以下の画素に対して再現性が悪くなる場合がある。また、現像ロールの偏芯などにより現像ロールと感光体の距離が変動することで、現像電界が変化することがあるが、全面がインプットカバレッジで50以下の画像を現像する場合、現像電位に対してシャープな現像カーブを持つ球状トナーの方が不定形の粉碎トナーに比べて、画像のむらが大きくなるという問題を有している。この現象は、現像スリーブと感光体との距離（DRS）が近くなり、偏芯の大きさが、DRSに比べて相対的に大きくなる場合に顕著となり、また、高速の複写機のように、感光体の周速が早い場合に特に顕著になる。

#### 【0006】

このため、上記問題を改善するために、交流の現像バイアスのプラス側とマイナス側のデューティーを変えること等が行われているが、この方法でも十分な効



果が得られず、また、D R S の精度を上げるなどは、コストの増大を招くために好ましくない。従って、いまだに満足いくものが無いのが実状である。

#### 【0 0 0 7】

なお、画像品質の向上と頁あたりのトナー消費量の大幅低減を目的に、体積平均粒径  $1 \sim 6 \mu\text{m}$  程度の球形トナーと、体積平均粒径  $20 \sim 150 \mu\text{m}$  の樹脂コートキャリアとからなる静電荷像現像剤が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、小粒径トナーを用いても高画質、高画像濃度を得る目的で、水系媒体中で融着させて造られたトナーと、 $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  の抵抗を有する樹脂被覆キャリアとからなる静電荷像現像剤が提案されており、該樹脂被覆キャリアの抵抗は、被覆層の厚みによって調整している（例えば、特許文献 2 参照）。

#### 【0 0 0 8】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 1 4 7 5 5 2 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 1 1 - 3 4 4 8 3 7 号公報

#### 【0 0 0 9】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、上記のような問題を解決することにある。即ち、本発明の目的は、シャープな粒度分布を持ち、小粒子径の球状トナーを使用して細線再現性など画質を向上させると同時に、球状トナーの欠点である低インプットカバレッジ部での再現不良を無くし、全面ハーフトーンのような画像を取っても濃度むらを抑えることが出来る現像剤ならびに画像形成方法を提供することにある。

#### 【0 0 1 0】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題について研究を進めた結果、球状トナーの欠点である低インプットカバレッジ部での再現不良を無くし、全面ハーフトーンのような画像の濃度ムラを抑える為には、キャリアとして抵抗の低い C M B (Conductive Ma

gnetic Brush) キャリアを用いることが必須であり、同時に CMB キャリアの欠点である、ブラシマークやキャリアオーバー等の画像欠陥を防止して良好なソリッド画像を得るためには、キャリアの抵抗が所定の範囲にあることが必要であり、そのためにはキャリアコアの抵抗が所定の値よりも低く、且つ被覆樹脂層の導電粉の抵抗および被覆層の抵抗が所定の範囲に入ることが重要であることを見出した。

#### 【0011】

(1) トナーとキャリアとからなる電子写真現像剤において、前記トナーの形状係数が 1.40 以下で、且つトナーの体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  が 1.3 以下のトナーと、芯材上に、導電粉を含有させた被覆樹脂層を有するキャリアであって、該芯材が磁気ブラシの状態で  $10^4 \text{ V/cm}$  の電界下における動的電気抵抗が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であり、導電粉の電気抵抗が  $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  以上  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下で、前記キャリアの電気抵抗が  $10$  乃至  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲にある電子写真用キャリアとからなる電子写真現像剤である。

#### 【0012】

##### 【数2】

$$\text{形状係数} = (ML^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

(式中、ML はトナーの絶対最大長であり、A はトナーの投影面積である)

$$GSD_v = (D_{84} / D_{16})^{1/2}$$

(式中、小粒子径から累積分布を描き、体積累積 16% となる粒径を体積  $D_{16}$ 、体積累積 84% となる粒径を体積  $D_{84}$  とする)

#### 【0013】

本発明の電子写真用現像剤は、トナーとして小粒子径でシャープな粒度分布を持つ球状トナーを用い、磁気ブラシの状態で  $10^4 \text{ V/cm}$  の電界下における動的電気抵抗が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下の低抵抗の芯材（以下、キャリアコア又はコアともいう）に、導電粉の電気抵抗が  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下、 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の導電粉を用いて、 $10$  乃至  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲にある中抵抗の被覆樹脂層を形成し、キャリアの電気抵抗が  $10$  乃至  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲となるよう調整したキャリアを用いるものである。このような構成にすることによって、低イン

プットカバレッジ部の再現性と、ハーフトーン部分の均一性を高め、ソリッド画像の再現をも向上させるとともに、ブラシマークやキャリアオーバー等の画像欠陥の防止を両立できる。

#### 【 0 0 1 4 】

この理由のうち、低インプットカバレッジ部の再現性とハーフトーンの均一再現性に関しては、次のように推定される。上述したように、球状のトナーは、粉碎法による不定形のトナーに比べて、球状であるために、曲率が比較的均一な表面構造を持ち、その結果、キャリアとの付着力の分布が狭く、また、球状トナーは粒度分布が狭いために、現像電界によって個々のトナーが現像される側に働く力の分布が狭くなる特徴を有する。この二つの特徴が相まって、球状トナーは粉碎法による不定形トナーに比べて、図 1 に示すような現像電界と現像量の関係において、現像電界に対して現像量がよりシャープに立ち上がる傾向を有することになる。現像が現像電界に対して飽和した領域で行われる場合には、なんら問題は生じないが、中間調の中の低インプットカバレッジ部においては、トナーが現像される際にトナーに働く電界が、ベタ部分よりは小さくなり、現像電界と現像重量カーブの飽和域から下に外れる場合が生ずる。トナーに働く電界は、インプットカバレッジに依存してインプットカバレッジが低くなるほど小さくなるので、現像電界に対して現像量がよりシャープに応答する球状トナーの場合、広い分布を持つ不定形の粉碎トナーよりも、低いインプットカバレッジにおいて、現像が行われず再現されないことが起きやすくなる。その為、球状トナーでは、大きなインプットカバレッジ部と小さなインプットカバレッジ部をバランスよく現像することが困難になり、極端な場合には、あるインプットカバレッジ以下の画像に対して再現性が悪くなる傾向にある。

#### 【 0 0 1 5 】

しかし、上記トナーに対して、CMB キャリアを用いると、画像付近のキャリアまで静電誘導によって電荷が移動しやすくなり、現像電極が、感光体の静電潜像の近くに作られることになる。これにより、低いインプットカバレッジの場合でも、IMB (Insulating Magnetic Brush) キャリアに比べて、電界の強さが増し、再現よく現像されることになる。また、現像電極が、感光体の近くに作られ

ることにより、現像ロールの偏芯によって現像ギャップが変動しても、現像電極と感光体との距離の変化は少なくなる。このため、現像電界が同一濃度の画像の中で局部的に変化することが抑えられて、均一な画像を得やすくなる。

#### 【0 0 1 6】

また、ブラシマークやキャリアオーバー等の画像欠陥の防止を両立できる理由は、キャリアを被覆する層の中に抵抗の高い導電粉が使われているために、抵抗の低いカーボンブラックを使用したときとは違って、抵抗の高い導電路がいくつもできることにより、高電界がかかったときに生ずる絶縁破壊の電圧が高くなる。これにより、ブラシマークや、キャリアオーバーの現象が起こらなくなるものと考えられる。

#### 【0 0 1 7】

更に、キャリアにおいて、低抵抗のコアを使うことにより、CMBでありながら、比較的高い抵抗の被覆層を使用することができ、CMBキャリアの特性を引き出しながら、ブレイクダウンに強いキャリアが得られる。すなわち、電界中に導電体を置くと、電界に沿って電荷が再配列、いわゆる分極が生ずる。そして、その分極の速度が導電体の抵抗に関係し、抵抗が低いほど分極の速度は速くなる。ところで、現像ロールと感光体との間に置かれたキャリアのコア内部でもこのような現象が起こっていると考えられ、コアの抵抗が十分低く、かつ現像が行われる10-3秒程度の時間の間にコアの分極が完了すれば、現像ロールからの電荷注入に加えて、コア自体の分極による現像電極効果が加わることが考えられ、その結果良好なソリッド画像が得られる。

#### 【0 0 1 8】

(2) 現像機のスリーブと感光体との距離を350  $\mu$ m以下で使用することを特徴とする上記(1)に記載の電子写真現像剤である。

#### 【0 0 1 9】

(3) 上記感光体の周速が、200 mm/sec. 以上、好ましくは300 mm/sec. 以上で使用することを特徴とする上記(2)に記載の電子写真現像剤である。

#### 【0 0 2 0】

(4) 前記キャリアの被覆樹脂層の層厚が、0.3乃至5  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真現像剤である。

【0021】

(5) 前記キャリアの体積平均粒子径が10乃至100  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真現像剤である。

【0022】

(6) 前記キャリアの芯材が、フェライトまたはマグネタイト、好ましくはフェライトであることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真現像剤である。

【0023】

(7) 前記キャリアの被覆樹脂層に含有される導電粉が、前記被覆樹脂層に対し、3乃至40体積%含有されていることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真現像剤である。

【0024】

(8) 前記トナーが、乳化重合法で作られることを特徴とする上記(1)に記載の電子写真現像剤である。

【0025】

(9) 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する潜像形成工程と、静電静電潜像を現像剤によって現像する現像工程と、現像により形成されたトナー画像を転写体に転写する転写工程と、前記転写体上のトナー画像を定着させる定着工程と、を有する画像形成方法であって、前記現像剤が上記(1)乃至(8)のいずれかに記載の電子写真現像剤であることを特徴とする画像形成方法である。

【0026】

(10) 上記(9)に記載の画像形成方法において、前記潜像形成工程は、前記静電潜像担持体上に集中ドット型のスクリーン構造の、すなわちドットスクリーン構造又はラインスクリーン構造の静電潜像を形成することを特徴とする画像形成方法である。

【0027】

(11) 上記(9)に記載の画像形成方法において、前記潜像形成工程は、前記静電潜像担持体表面に、露光手段によって画像信号に応じて画像露光を施して

静電潜像を形成する際に、前記露光手段に出力する画像信号に対して処理を施すように構成された画像形成方法であって、入力される画像信号と、集中ドット型スクリーンの複数画素からなるスクリーンセル内の各画素を記録するか否かを決める閾値を予め記憶した閾値マトリックスとを比較することにより、出力画像信号を生成して、画像信号－出力濃度特性の一部に非線形な領域がある画像形成装置へ処理された画像信号を出力する際に、前記画像形成装置の画像信号－出力濃度特性の傾きが大きい閾値間に、画素が孤立した場合に前記画像形成装置で当該画素が記録されない非記録孤立画素を配置した閾値マトリックスを用いて、出力画像信号を生成することを特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。以下、まず、このトナー粒子について説明する。

【 0 0 2 9 】

[トナー粒子]

本発明の静電荷像現像用トナーに含有されるトナー粒子は、必須成分として結着樹脂及び着色剤を含有し、所望により離型剤又は離型剤樹脂を含有してもよい。本発明のトナー粒子に含有される結着樹脂は、従来よりトナーに用いられている結着樹脂を用いることができ、特に制限されない。具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸  $n$ -プロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル系単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸  $n$ -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のメタクリル系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等のエチレン性不飽和酸単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類などの単量体などの単独重合体、それらの単量体を 2

種以上組み合せた共重合体、又はそれらの混合物、さらには、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、又は、それらと前記ビニル系樹脂との混合物、これらの共存下でビニル系単量体を重合して得られるグラフト重合体等を挙げることができる。

#### 【0030】

また、上述のように、本発明のトナー粒子は、離型剤又は離型剤樹脂を含有することができる。この離型剤又は離型剤樹脂は、上記の結着樹脂成分の一部として添加してもよい。ここで用いる離型剤として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；シリコーン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのごとき動物系ワックス；モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャートロプシュワックス等のような鉱物系、石油系のワックス、及びそれらの変性物などを挙げることができる。これらのうちの少なくとも1種をトナー粒子内に含有するのがよい。

#### 【0031】

本発明のトナー粒子に用いる着色剤は、従来より公知の着色剤を用いることができ、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレートなどの種々の顔料や、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、イ

ンジコ系、チオインジコ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などを1種又は2種以上を併せて使用することができる。

#### 【0032】

本発明のトナー粒子は、上記成分の他に、さまざまな特性を制御するために、種々の成分を含有することができる。例えば、磁性トナーとして用いる場合、磁性粉（例えばフェライトやマグネタイト）、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの金属、合金又はこれら金属を含む化合物などを含有させることもできる。さらに必要に応じて、4級アンモニウム塩、ニグロシン系化合物やトリフェニルメタン系顔料など、通常使用される種々の帯電制御剤を含有してもよい。

#### 【0033】

上記のような成分を含有してなる本発明のトナー粒子は、その形状係数が140以下、より好ましくは135以下であり、且つその体積平均粒子径が1 $\mu$ m以上13 $\mu$ m以下、好ましくは3～8 $\mu$ m、より好ましくは4～7 $\mu$ mであることが好ましい。形状係数が上記範囲内にあると、得られる画質が所望の特性を有することができる。一方、形状係数が140を超えると、転写性が低下して均一な画質が得られなくなる。また、体積平均粒子径の値1 $\mu$ m未満であると、十分なクリーニング特性、及び現像性に問題が生じ易く、一方、体積平均粒子径の値が13 $\mu$ mを超えると、シャープな画像が得られなくなるという不都合がある。また、トナーの体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>が1.3以下であることが好ましい。GSD<sub>v</sub>が1.3を超えると、トナー粒子分布が広くなりすぎて、転写性が低下し、中間調が劣化するおそれがある。なお、形状係数は、以下の式Iで表される。ここで、MLはトナー粒子の絶対最大長であり、Aはトナー粒子の投影面積である。

#### 【0034】

##### 【数3】

$$\text{形状係数} = (\text{ML}^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100 \quad \cdots \text{式 I}$$

#### 【0035】



なお、体積平均粒度分布指標は以下の式IIで表される。

【0 0 3 6】

【数4】

$$GSD_v = (D_{84} / D_{16})^{1/2}$$

(式中、小粒子径から累積分布を描き、体積累積 1 6 % となる粒径を体積  $D_{16}$ 、体積累積 8 4 % となる粒径を体積  $D_{84}$  とする)

【0 0 3 7】

上記の条件を満たすトナー粒子を得る方法は、特に制限はなく、通常の粉砕法で選られた不定形状トナー粒子を機械的な衝撃力により上記条件を満たすように球状化する乾式の高速機械衝撃法；分散媒中での不定形状トナーの湿式溶融球形化法；懸濁重合、分散重合、乳化重合凝集法などの既知の重合法によるトナー作製法；などを用いることができる。なお、このように得られたトナー粒子は、従来より公知の外添剤で処理してもよい。

【0 0 3 8】

[電子写真用キャリア]

本発明の電子写真用キャリアにおいて、キャリアコア（すなわち、芯材）としては、特に低抵抗のフェライトが望ましい。なお、フェライト以外の他のキャリアコアとして鉄粉やマグネタイト等が知られているが、鉄粉の場合は比重が大きいためにトナーに与える衝撃が大きくなり、トナーや外添剤が付着しやすく、そのため低比重のフェライトに比べ安定性に劣る。また、マグネタイトの場合は抵抗制御がやや難しく抵抗のラチチュードが狭いためにフェライトより劣る。一方、フェライトの場合、焼成後にたとえば水素気流中ある温度で還元することにより低抵抗化することができ、更に水素通気量、温度、還元時間等を制御することにより種々の抵抗のものが得られるという利点がある。

【0 0 3 9】

本発明で使用されるキャリアコアは、磁気ブラシの形にして測定した時の動的電気抵抗が  $10^4 \text{ V/cm}$  の電界で  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下のものである。その理由は、抵抗が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  を越えると、被覆樹脂層の抵抗をかなり低くしないと所望の抵抗以下のキャリアは得られず、被覆樹脂層の抵抗を低くしすぎると画像欠陥が発

生してしまうからである。 $10^4 \text{ V/cm}$ の電界は実機での現像電界に近く、ここでの抵抗で規定される。

#### 【0040】

キャリアの動的電気抵抗は次のようにして求める。現像ロール上に約  $30 \text{ cm}^3$  のキャリアをのせて磁気ブラシを形成し、面積  $3 \text{ cm}^2$  の平板電極を  $2.5 \text{ mm}$  の間隔で対向させる。 $120 \text{ rpm}$  の回転速度で現像ロールを回転しながら現像ロールと平板電極の間に電圧を印加して、その時に流れる電流を測定する。得られた電流－電圧特性からオームの法則の式を用いて抵抗を求める。尚、この時の印加電界  $E$  と電流密度  $J$  との間には一般的に  $\log J \propto E^{1/2}$  の関係があることはよく知られている（例として *Japanese Journal of Applied Physics* 19巻、12号、P. 2413～）。本発明のキャリアのように抵抗がかなり低い場合には  $10^3 \text{ V/cm}$  以上の高電界では大電流が流れて測定できないことがある。この場合には低電界で3点以上測定し、先の関係式を使って最小2乗法により  $10^4 \text{ V/cm}$  の電界まで外挿して求める。

#### 【0041】

キャリアコアの体積平均粒径としては、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $30 \sim 60 \mu\text{m}$  である。体積平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  よりも小さいと現像剤の現像装置からの飛び散りが発生しやすく、 $100 \mu\text{m}$  よりも大きいと十分な画像濃度を得ることが困難である。コア（芯材）上に形成する被覆樹脂層としては、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体；スチレン－アクリルクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品；フッ素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；アミノ樹脂、例えば尿素－ホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂等があげられる。これらは単独で使用してもよいし、複数の樹脂を混合して使用しても

よい。

#### 【0042】

被覆樹脂層の厚みは、 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である。被覆樹脂層の厚みが $0.3 \mu\text{m}$ よりも小さいと、コア表面に均一な被覆樹脂層を形成することが困難で、本発明のように低抵抗のコアを使用する場合には露出面を介した電荷の移動が起きて画像欠陥が発生しやすい。また、 $5 \mu\text{m}$ よりも大きいと、キャリア同士の造粒が発生し、均一なキャリアは得られない。

#### 【0043】

被覆樹脂層に添加する導電粉としては、抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で体積平均粒径が $10 \sim 500 \text{nm}$ のものが好ましい。導電粉の体積平均粒径が $10 \text{nm}$ よりも小さいと、導電粉の凝集が起こり、層中で導電粉の分散が困難となり、 $500 \text{nm}$ よりも大きいと、被覆樹脂層の中に導電粉を含有させることが困難となり、被服層の外に導電粉粒子が露出して、絶縁破壊が生じやすくなったり、被覆樹脂層の電気抵抗を所定の範囲に調整することができなくなったりする。

#### 【0044】

上記導電粉の電気抵抗は、四探針法により、三菱油化製の抵抗率計ロレスタAPにより測定した。測定試料 $2 \text{g}$ をアルミ製キャップに充填後、加圧成形機にて $2 \text{ton/cm}^2$ の圧力を加えて測定ディスクを作成した。次いで、ディスクの表面をハケで清掃し、ロレスタAPの四探針を資料に押し当て、抵抗を測定し、体積固有抵抗を算出した。

#### 【0045】

導電粉の具体例を挙げると、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化鉄、チタニウムブラック等がある。導電粉の含有量は被覆樹脂層中に $3 \sim 45$ 容積%、好ましくは $10 \sim 40$ 容積%である。導電粉の含有量が $3$ 容積%より少ないと被覆樹脂層の抵抗は所望の値まで下がらず、 $45$ 容積%より多いと被覆樹脂層が脆くなり、使用中にコアが部分的に表面に露出し、電荷の移動により画像欠陥が生じやすくなる。

#### 【0046】

被覆樹脂層の電気抵抗は、 $10$ 乃至 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $10^3$ 乃至 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ である。被覆樹脂層の電気抵抗は、使用する導電粉や被覆樹脂の種類や量等によってコントロールすることができる。被覆樹脂層の電気抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さいとキャリア表面を電荷が移動しやすくなって画像欠陥が発生する。被覆樹脂層の電気抵抗が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きいといかに低抵抗のコアを使用しても良好なソリッド画像は得られない。被覆樹脂層の電気抵抗は、ITO導電ガラス基板の上にアプリケーター等を用いて厚みが数 $\mu\text{m}$ 程度の被覆樹脂膜を形成し、この上に金電極を蒸着で形成して $10^2 \text{ V/cm}$ の電界での電流と電圧から求める。

#### 【0047】

表面に樹脂が被覆されたキャリアの電気抵抗の好ましい範囲は、 $10$ 乃至 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましい範囲は $1 \times 10^3$ 乃至 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ である。キャリアの抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも小さいと画像欠陥が発生しやすく、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きいと良好な本発明の効果が得られない。

#### 【0048】

被覆樹脂層をキャリアコア上に形成する方法としては、被覆樹脂層形成用溶液中にキャリアコアを浸漬する浸漬法、被覆樹脂層形成用溶液をキャリアコア表面に噴霧するスプレー法、キャリアコアを流動エアにより浮遊させた状態で被覆樹脂層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリアコアと被覆樹脂層形成用溶液を混合し溶剤を除去するニーダーコーター法等があげられる。

#### 【0049】

被覆樹脂層形成用塗布液に使用する溶剤は、該樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。また、導電粉の分散方法としては、サンドミル、ホモミキサー等がある。

#### 【0050】

トナーには所望により公知の帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させても

よい。トナーとキャリアを混合して現像剤を作製する際のトナー濃度は0.3から30重量%の範囲が好ましく、更に3～20重量%がより好ましい。

#### 【0051】

##### [画像形成方法]

本発明の画像形成方法においては、静電担持体に潜像を形成し、この潜像を上述の静電潜像現像剤を用いて現像し、現像されたトナー像を転写体に転写し、転写体上のトナー像を加熱定着することによって画像を形成することができる。

#### 【0052】

更に、上記記潜像形成工程において、静電潜像担持体上にレーザービームによりドット集中型のスクリーン（ラインスクリーン又はドットスクリーン）を用いて静電潜像を形成して画像を形成方法する場合にも、上述した静電潜像現像剤を用いることができる。

#### 【0053】

また、上記潜像形成工程において、前記静電潜像担持体表面に、露光手段によって画像信号に応じて画像露光を施して静電潜像を形成する際に、前記露光手段に出力する画像信号に対して処理を施すように構成された画像形成方法であって、入力される画像信号と、ドット集中型のスクリーンの複数画素からなるスクリーンセル内の各画素を記録するか否かを定める閾値を予め記憶した閾値マトリックスとを比較することにより、出力画像信号を生成して、画像信号－出力濃度特性の一部に非線形な領域がある画像形成装置へ処理された画像信号を出力する際に、前記画像形成装置の画像信号－出力濃度特性の傾きが大きい閾値間に、画素が孤立した場合に前記画像形成装置で当該画素が記録されない非記録孤立画素を配置した閾値マトリックスを用いて、出力画像信号を生成する画像形成方法に、上述の静電潜像現像剤を用いて、静電潜像を現像することができる。

#### 【0054】

また、本発明において、画像形成装置の現像機のスリーブと感光体との距離を350  $\mu$ m以下で使用することが好ましい。上記距離が350  $\mu$ mを超える場合に、現像ロールの偏芯により現像ギャップが変動すると、スリーブと感光体との距離が大きく変動し、そのため、均一な濃度で形成される画像においても、現像

電界が局部的に変動し、不均一な画像が形成され色ムラとなるおそれがある。

#### 【0 0 5 5】

また、本発明の静電潜像現像剤を用いることによって、画像形成装置の感光体の周速を、2 0 0 mm / s e c . 以上、好ましくは 3 0 0 mm / s e c . 以上（中速～高速）としても、良好な画質を得ることができる。

#### 【0 0 5 6】

##### 【実施例】

〔球状のトナー粒子 X - 1 の製造〕

本発明の静電荷現像用トナーを構成するトナー粒子として、トナー粒子 X - 1 を以下に示す乳化重合凝集法を用いて調製した。

#### 【0 0 5 7】

予め、次の方法で樹脂微粒子分散体 A - 1、離型剤微粒子分散体 B - 1、顔料分散体 C - 1 を調製し、以下のトナー粒子 X - 1 の調製に用いた。

#### 【0 0 5 8】

（樹脂微粒子分散液 A - 1）

下記成分を混合した溶液を用意した。

スチレン	3 2 0 重量部
n-ブチルアクリレート	8 0 重量部
アクリル酸	1 0 重量部
ドデカンチオール	1 0 重量部

#### 【0 0 5 9】

この溶液 4 3 4 重量部と、非イオン性界面活性剤（三洋化成社製、ノニポール 4 0 0）6 重量部、及びアニオン性界面活性剤（第一製薬社製、ネオゲン R）1 0 重量部をイオン交換水 5 5 0 重量部に溶解した溶液をフラスコ中に入れて分散、乳化し、1 0 分間ゆっくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム 4 重量部を溶解したイオン交換水 5 0 重量部を投入した。その後、フラスコ内を窒素で十分に置換してから攪拌しながらオイルバスで系内が 7 0 ℃になるまで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続し、樹脂微粒子分散液 A - 1 を得た。

#### 【0 0 6 0】

樹脂微粒子分散液 A-1 で得られたラテックスは、レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-700）で樹脂微粒子の体積平均粒子径（ $D_{50}$ ）を測定したところ 155 nm であり、示差走査熱量計（島津製作所社製、DSC-50）を用いて昇温速度 10 °C/min で樹脂のガラス転移点を測定したところ 54 °C であり、分子量測定器（東ソー社製、HLC-8020）を用い、THF を溶媒として重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ 30000 であった。

#### 【0061】

（離型剤微粒子分散液 B-1）

下記成分をホモジナイザー（LKA 社製、ウルトララックス T50）で 95 °C に加熱しながら十分に分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーに移して分散処理を行い、離型剤微粒子の体積平均粒子径（ $D_{50}$ ）が 550 nm の離型剤微粒子分散液 B-1 を得た。

パラフィンワックス 50 重量部

（日本精蠟社製、HNPO190、融点 85 °C）

カチオン性界面活性剤 5 重量部

（花王社製、サニゾール B50）

イオン交換水 200 重量部

#### 【0062】

（顔料分散液 C-1）

下記成分をホモジナイザー（LKA 社製、ウルトララックス T50）で 10 分間分散し、さらに超音波ホモジナイザーで分散し、体積平均粒子径（ $D_{50}$ ）150 nm の青色顔料分散液 C-1 を得た。

フタロシアニン顔料 50 重量部

（BASF 社製、PB-FAST BLUE）

アニオン性界面活性剤 5 重量部

（第一工業製薬社製、ネオゲン R）

イオン交換水 200 重量部

#### 【0063】

下記成分を丸型ステンレス製フラスコ中に入れてホモジナイザー（L K A 社製、ウルトラタラックス T 5 0）で十分に混合・分散した後、フラスコ内の内容物を攪拌しながら加熱用オイルバスで 5 0℃まで加熱し、その温度で 3 0 分間保持した後、さらに加熱用オイルバスの温度を 5 5℃まで上げてその温度で 1 時間保持して凝集トナー粒子 X-1 の粒子径およびその粒子径分布を調整した（凝集工程と呼ぶ。）。

カチオン性界面活性剤 0.5重量部

【 0 0 6 4 】

トナー粒子X-1の体積平均粒子径 ( $D_{50}$ ) をコールターカウンター (日科機社製、T A II) を用いて測定したところ、 $5.0 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒子径分布 ( $GSD_v$ ) は1.21であった。ここで、体積平均粒子径 ( $D_{50}$ ) 及び体積平均粒子径分布 ( $GSD_v$ ) とは、測定される粒度分布を分割された粒度範囲 (チャンネル) に対して、小粒子径から累積分布を描き、体積累積16%となる粒径を体積D16、体積累積50%となる粒径を体積D50、体積累積84%となる粒径を体積D84とし、この体積累積50%を体積平均粒子径D50、 $(D_{84}/D_{16})^{1/2}$  より求められる値を体積平均粒子径分布GSD<sub>v</sub>とした。

【 0 0 6 5 】

この凝集トナー粒子分散液にアニオン性界面活性剤（第一製薬社製、ネオゲン R）3重量部を添加し、粒子の凝集を止め、凝集トナー粒子を安定化した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら90℃まで加熱し、3時間保持して凝集トナー粒子を融合させて、その形状および形状分布を調整した（合一工程と呼ぶ）。この場合、融合トナー粒子の体積平均粒子径（ $D_{50}$ ）をコールターカウンター（日科機社製、T A II）を用いて測定したところ、 $5.5\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数（ $GSD_v$ ）は1.21であつ



た。

#### 【0066】

この融合トナー粒子を冷却した後、ろ過し、pH10のイオン交換水で充分洗浄し、さらにpH6.5のイオン交換水で充分洗浄後、凍結乾燥機で乾燥してトナー粒子X-1を得た。トナー粒子の体積平均粒子径( $D_{50}$ )をコールターカウンター(日科機社製、T A II)を用いて測定したところ、 $5.5\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数( $GSD_v$ )は1.21であった。

#### 【0067】

また、電子顕微鏡でトナー粒子X-1の表面状態を観察した。トナー粒子X-1表面に樹脂微粒子が融着した連続層が確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー粒子X-1断面を観察すると、表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、ルーゼックス画像解析装置(ニコレ社製、L U Z E X III)を用い、100個のトナーの周囲長( $ML$ )及び投影面積( $A$ )を測定し、( $ML^2/A$ )を計算し、形状係数 $SF$ の平均値を求めたところ、中心形状係数132であった。

#### 【0068】

このトナー粒子100重量部に対し、疎水性シリカ(キャボット社製、TS720)を1.2重量部、酸化チタン0.5重量部、大粒子径シリカ1重量部を添加してサンプルミルで混合して、最終的なトナーを得た。

#### 【0069】

[球状のトナー粒子X-2の製造]

トナー粒子X-1の凝集工程までは同一の材料と同一の調整で作製し、合一工程における温度を95℃まで加熱して、5時間保持することにより、中心形状係数115の球形のトナー粒子X-2を得た。このときのトナー粒子X-2の体積平均粒子径( $D_{50}$ )は、 $5.7\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数( $GSD_v$ )は1.3であった。

#### 【0070】

このトナー粒子100重量部に対し、疎水性シリカ(キャボット社製、TS720)を1.2重量部、酸化チタン0.5重量部、大粒子径シリカ1重量部を添

加してサンプルミルで混合して、最終的なトナーを得た。

【0071】

〔球状のトナー粒子X-3の製造〕

重合性組成物（油相）

スチレン 70重量部

n-ブチルメタクリレート 30重量部

帯電制御剤（ボントロンS36、オリエント化学社製） 1重量部

マゼンタ顔料（C. I. Pigment Red 122、大日精化社製）  
5重量部

パラフィンワックス（日本精蠟社製、HNP0190、融点85℃）  
6重量部

重合開始剤（AIBN） 4重量部

水相

水 400重量部

ポリビニルアルコール 10重量部

【0072】

上記成分よりなる油相を、水相中に投入して、TKホモミキサー（特殊機化学工業社製）を用いて懸濁分散した後、フラスコ中にて窒素雰囲気下、80℃で通常の攪拌を行い、5時間重合させた。得られた粒子を取り出した後、温水で洗浄し、ろ過、乾燥して平均粒径5.8  $\mu$ m、体積GSD1.27のトナー粒子X-3を得た。

【0073】

このトナー粒子100重量部に対し、疎水性シリカ（キャボット社製、TS720）を1.2重量部、酸化チタン0.5重量部、大粒子径シリカ1重量部を添加してサンプルミルで混合して、最終的なトナーを得た。

【0074】

次いで比較例として用いたトナー粒子F-1について以下に示す。

【0075】

〔不定形のトナー粒子F-1の製造〕

比較例として、以下に示すトナー粒子 F-1 を作製した。

線状ポリエステル樹脂

100 重量部

(テレフタル酸／ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物／シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル； $T_g = 62^\circ \text{C}$ 、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w = 12,000$ 、酸価 = 12、水酸基価 = 25)

フタロシアニン顔料

5 重量部

(BASF 社製、PB-FAST BLUE)

ワックス (東亜化成社製 精製カルナバワックス)

7 重量部

### 【0076】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して  $(D_{50}) = 6.5 \mu\text{m}$  のシアントナーを得た。

### 【0077】

このトナーの、形状係数は 1.48 であり、 $GSD_V$  は 1.35 であった。

### 【0078】

このトナー粒子 100 重量部に対し、疎水性シリカ (キャボット社製、TS720) を 1 重量部、酸化チタン 0.45 重量部を添加してサンプルミルで混合して、最終的なトナーを得た。

### 【0079】

次いで本発明の実施例で用いたキャリア A の製造方法について示す。

### 【0080】

[キャリア A の製造]

キャリア A

・フェライト . . . . . 100 重量部

(同和鉄粉社製「DFC450」：平均粒径  $35 \mu\text{m}$ 、)

・トルエン . . . . . 16.6 重量部

・ジエチルアミノエチルメタクリレートースチレンーメチルメタクリレート

共重合体 . . . . . 1.44 重量部

(共重合比 2 : 20 : 78、重量平均分子量 50,000 : 三洋化成製；「PX

—1A」) ;

・アンチモンドープ型酸化スズ被覆酸化チタン . . . . . 3. 31 重量部

(石原産業社製「HI-2」、静的電気抵抗  $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、繊維長  $0.3 \mu\text{m}$ 、繊維径  $0.06 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5)

・酸素欠損型酸化スズ被覆硫酸バリウム . . . . . 1. 1 重量部

(三井金属社製「パストランTYPE-IV4350」、静的電気抵抗  $6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、粒径  $0.1 \mu\text{m}$ )

### 【0081】

フェライトを除く上記成分をサンドミルにて1時間分散して被覆樹脂層形成用溶液を作製した。次にこの被覆樹脂層形成用溶液とフェライトを真空脱気型ニーダーに入れて、温度  $60^\circ\text{C}$  で減圧しながら20分攪拌して被覆樹脂層を形成し、キャリアAを得た。被覆樹脂層の厚みは  $0.7 \mu\text{m}$  であった。このキャリアAを走査型電子顕微鏡で観察したところ、露出面が無く均一に樹脂が被覆されていることが確認された。ITO導電ガラス基板上にアプリケーションナーを用いて被覆樹脂層形成用溶液を  $1 \mu\text{m}$  の厚みになるように塗布し乾燥させて上記被覆樹脂層を得た。フェライトとキャリアAを磁気ブラシの形で抵抗測定した結果を図2に示す。 $10^4 \text{ V/cm}$  の電界まで外挿したときの抵抗値はそれぞれ  $1.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $7.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また被覆樹脂層の抵抗値は  $100 \text{ V/cm}$  の電界で  $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

### 【0082】

次いで、比較例に用いたキャリアBの製造方法について示す。

### 【0083】

[キャリアBの製造]

キャリアB

フェライト粒子 100 重量部

(パウダーテック社「FEC-35」：平均粒径  $35 \mu\text{m}$ 、)

トルエン 16 重量部

パーフルオロアクリレート共重合体 1.82 重量部

(臨界表面張力  $24 \text{ dyne/cm}$ )

カーボンブラック

0.5 重量部

(平均粒径 30 nm, DBP 値 174 ml / 100 g, 抵抗  $10^0 \Omega \text{cm}$  以下  
商品名 VXC-72; キャボット社製)

架橋メラミン樹脂粒子

0.34 重量部

(平均粒径; 0.3  $\mu\text{m}$ 、トルエン不溶)

## 【0084】

フェライト粒子を除く上記成分を 10 分間スターラーで分散し、被膜層形成液を調合した。更に、この樹脂被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被膜層を形成してキャリアを得た（但し、キャリア樹脂であるパーフルオロアクリレート共重合体にカーボンブラックをトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。）。樹脂被覆層の平均厚みは、0.6  $\mu\text{m}$  であった。このキャリア B を走査型電子顕微鏡で観察したところ、露出面が無く均一に樹脂が被覆されていることが確認された。ITO 導電ガラス基板上にアプリケーションナーを用いて被覆樹脂層形成用溶液を 1  $\mu\text{m}$  の厚みになるように塗布して被覆樹脂膜を得た。フェライトとキャリア B を磁気ブラシの形で抵抗測定した結果を図 2 に示す。10<sup>4</sup> V/cm の電界まで外挿したときの抵抗値はそれぞれ  $7.9 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1.28 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また被覆樹脂膜の抵抗値は 100 V/cm の電界で  $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

## 【0085】

実施例に用いたキャリア C の製造方法について以下に示す。

## 【0086】

[キャリア C]

・フェライト . . . . . 100 重量部

(同和鉄粉社製「DFC450」: 平均粒径 35  $\mu\text{m}$ 、)

・トルエン . . . . . 16.6 重量部

・ジエチルアミノエチルメタクリレート-スチレン-メチルメタクリレート

共重合体 . . . . . 1.44 重量部

(共重合比 2:20:78、重量平均分子量 50,000: 三洋化成製; 「PX

—1A」) ;

- ・酸素欠損型酸化スズ被覆硫酸バリウム . . . 1. 1 重量部  
(三井金属社製「パストランTYPE-IV」、静的電気抵抗  $2 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$   
、粒径  $0.1 \mu\text{m}$ )

#### 【0087】

フェライトを除く上記成分をサンドミルにて1時間分散して被覆樹脂層形成用溶液を作製した。次にこの被覆樹脂層形成用溶液とフェライトを真空脱気型ニーダーに入れて、温度  $60^\circ\text{C}$  で減圧しながら20分攪拌して被覆樹脂層を形成し、キャリアAを得た。被覆樹脂層の厚みは  $0.6 \mu\text{m}$  であった。このキャリアAを走査型電子顕微鏡で観察したところ、露出面が無く均一に樹脂が被覆されていることが確認された。ITO導電ガラス基板上にアプリケーターを用いて被覆樹脂層形成用溶液を  $1 \mu\text{m}$  の厚みになるように塗布し乾燥させて上記被覆樹脂層を得た。フェライトとキャリアCを磁気ブラシの形で抵抗測定し、 $10^4 \text{V}/\text{cm}$  の電界まで外挿したときの抵抗値はそれぞれ  $1.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $6 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。また被覆樹脂層の抵抗値は  $100 \text{V}/\text{cm}$  の電界で  $5 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

#### 【0088】

実施例に用いたキャリアDの製造方法について以下に示す。

#### 【0089】

[キャリアD]

- ・フェライト . . . . . 100 重量部  
(同和鉄粉社製「DFC450」：平均粒径  $35 \mu\text{m}$ 、)
- ・トルエン . . . . . 16. 6 重量部
- ・ジエチルアミノエチルメタクリレート—スチレン—メチルメタクリレート  
共重合体 . . . . . 1. 44 重量部  
(共重合比 2 : 20 : 78、重量平均分子量 50, 000 : 三洋化成製 ; 「PX—1A」) ;
- ・酸素欠損型酸化スズ被覆硫酸バリウム . . . 0. 8 重量部  
(三井金属社製「パストランTYPE-IV」、静的電気抵抗  $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

、粒径 0. 1  $\mu\text{m}$ )

#### 【0 0 9 0】

フェライトを除く上記成分をサンドミルにて 1 時間分散して被覆樹脂層形成用溶液を作製した。次にこの被覆樹脂層形成用溶液とフェライトを真空脱気型ニーダーに入れて、温度 6 0  $^{\circ}\text{C}$  で減圧しながら 2 0 分攪拌して被覆樹脂層を形成し、キャリア A を得た。被覆樹脂層の厚みは 0. 6  $\mu\text{m}$  であった。このキャリア A を走査型電子顕微鏡で観察したところ、露出面が無く均一に樹脂が被覆されていることが確認された。ITO 導電ガラス基板上にアプリケーターを用いて被覆樹脂層形成用溶液を 1  $\mu\text{m}$  の厚みになるように塗布し乾燥させて上記被覆樹脂層を得た。フェライトとキャリア C を磁気ブラシの形で抵抗測定し、1 0  $^4$  V / c m の電界まで外挿したときの抵抗値はそれぞれ 1. 3  $\times 10^{-2}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ 、8  $\times 10^7$   $\Omega \cdot \text{cm}$  であった。また被覆樹脂層の抵抗値は 1 0 0 V / c m の電界で 5  $\times 10^7$   $\Omega \cdot \text{cm}$  であった。

#### 【0 0 9 1】

以上試作した実施例と比較例のトナーとキャリアを表 1 のように組み合わせて現像剤をつくり、ドットスクリーン構造を使用する電子写真複写機（富士ゼロックス社製、C D T 6 0）を使用し、評価環境は温度 2 2  $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 5 5 % に調整して複写テストを行った。評価した画像項目は、C i n 2 0 % のところの、再現性であり、レーザービームによる微少ドットの再現性を G r a d e 1 から G r a d e 5 までの段階で目視評価した評価に使用した。（G 5 が最良で、G 1 が最低で再現されない状態である。G 4 以上が許容レベルである。）また、A 4 用紙の前面をハーフトーンで絵出しし、5 c m  $\times$  5 c m の範囲を、5  $\times$  5 の升目に 1 c m 間隔で区切ってその中の一点の色再現性を測定し、 $E = (a * 2 + b * 2 + L * 2) ^ {0. 5}$  を求めその平均と標準偏差を求めた。C D T 6 0 の感光体速度は、2 6 4 m m / s e c. であり、感光体と現像スリーブの戸の距離は、3 2 5  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0 0 9 2】

【表 1】

	トナー	キャリア	網点再現性	標準偏差 $\Delta E$
実施例 1	X-1	A	G 5	2.5
実施例 2	X-1	C	G 5	2.2
実施例 3	X-1	D	G 4	3.0
実施例 4	X-2	A	G 4	2.9
実施例 5	X-3	A	G 5	2.3
比較例 1	X-1	B	G 2	7.5
比較例 2	F-1	B	G 3	6.7
比較例 3	X-2	B	G 1	8.8

## 【0093】

表 1 から理解されるように、実施例 1～5 の本発明のトナーとキャリアとの組み合わせでは、低カバレッジでのレーザードット再現性も良好で、ハーフトーン部のベタ画像を取ったときの色再現のむらは、肉眼で識別できる  $\Delta E$  が 3 程度に収まることがわかる。これに反して、比較例 1～3 で使用した抵抗の高いキャリアにおいては、レーザードット再現が悪く、ハーフトーン部のベタ画像のむらが、 $\Delta E$  が 3 以上となり、むらが肉眼で区別できる程度となり好ましくない画像となった。

## 【0094】

特に、比較例 2 で示した不定形トナー粒子を含有する現像剤を使用した場合には、レーザードット再現性は、比較例 1 ほどは悪くはないが、 $\Delta E$  は 3 以上となり、むらに関しては、不満足な画像となった。

## 【0095】

また、実施例 1 の現像剤を用いて、SFIDA の感光体速度は、100 mm/sec. とし、感光体と現像スリーブの戸の距離は、500  $\mu$ m とした場合のレーザードット再現性は、G 4 であり、標準偏差は 2.9 であり、細線再現性は良好であった。

## 【0096】

## 【発明の効果】

本発明の現像剤を使用することにより、低カバレッジのレーザードットの再現



性がよく、ハーフトーンのベタ画像の色のむらも少ない高品位の画像が得られ、これは特にカラー画像に対して顕著な効果を示す。

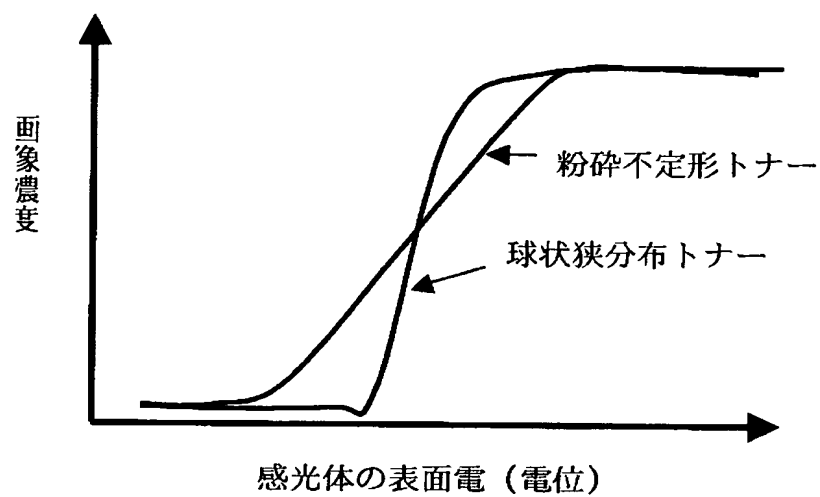
【図面の簡単な説明】

【図 1】 感光体表面電位と画像濃度の関係を示す図である。

【図 2】 キャリアを磁気ブラシの形にして抵抗測定したときの電流密度  $J$  と印加電界  $E$  の関係を示し、 $10^4 \text{ V/cm}$  の電界まで外挿したときのグラフである。

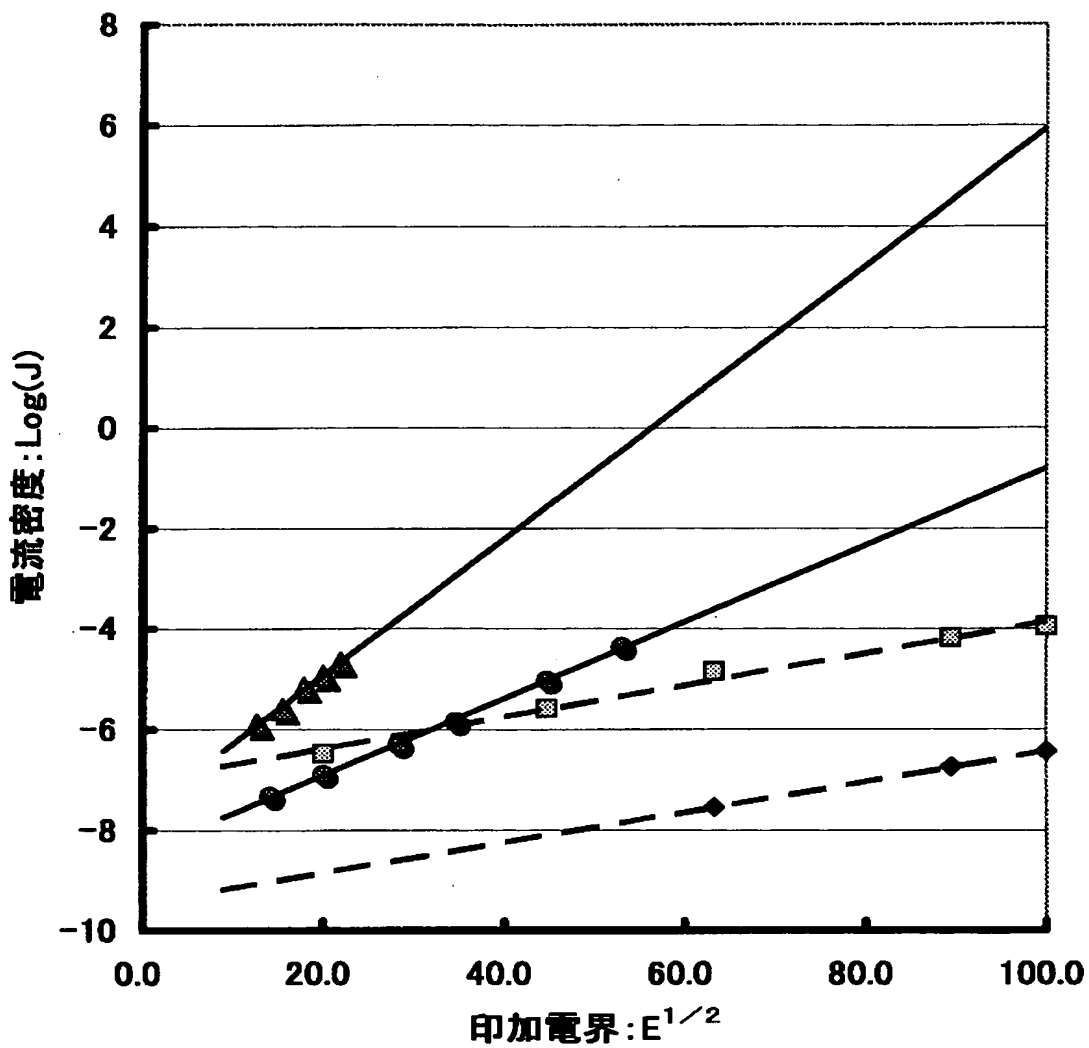
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

## キャリアの印加電界電流密度特性



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低カバレッジのレーザードットの再現性がよく、ハーフトーンのベタ画像の色のむらも少ない高品位の画像を得るための電子写真現像剤を提供する。

【解決手段】 電子写真現像剤は、トナーとキャリアとからなり、前記トナーの形状係数が 1 4 0 以下で、且つトナーの体積平均粒度分布指標  $GSD_v$  が 1. 3 以下のトナーと、芯材上に、導電粉を含有させた被覆樹脂層を有するキャリアであって、該芯材が磁気ブラシの状態で  $10^4$  V/cm の電界下における動的電気抵抗が  $1\ \Omega \cdot cm$  以下であり、導電粉の電気抵抗が  $10^1\ \Omega \cdot cm$  以上  $10^6\ \Omega \cdot cm$  以下で、前記キャリアの電気抵抗が 1 0 乃至  $1 \times 10^8\ \Omega \cdot cm$  の範囲にある。また、画像形成方法は、現像工程において、上記電子写真現像剤を用いて現像する方法である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 4 2 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 4 9 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社